

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172222

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C07C 51/21  
B01J 23/52  
C07C 57/03  
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-362534

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 21.12.1999

(72)Inventor : KIYOURA TADAMITSU

## (54) METHOD FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a carboxylic acid by a direct one-step reaction operation by oxidizing a lower olefin with an oxygen-containing gas.

SOLUTION: The lower olefin is reacted with the oxygen-containing gas as an oxidant in the presence of a catalyst comprising gold carried by a carrier in an aqueous solution. By using the gold catalyst, the carboxylic acid can be produced effectively and industrially advantageously in comparison with a conventional palladium-based catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172222

(P2001-172222A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 51/21		C 0 7 C 51/21	4 H 0 0 6
B 0 1 J 23/52		B 0 1 J 23/52	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 57/03		C 0 7 C 57/03	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-362534

(22) 出願日 平成11年12月21日 (1999. 12. 21)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 清浦 忠光

千葉県袖ヶ浦長浦町580番地32 三井化学  
株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA26 BA55 BA56

BC10 BE30 BS10

4H039 CA65 CC30

(54) 【発明の名称】 カルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低級オレフィンを含酸素ガスで酸化し直接一段の反応操作でカルボン酸を製造する方法を提供する。

【解決手段】 金を担体上に担持した触媒の存在下に低級オレフィンを含酸素ガスを酸化剤として、水溶液中で反応させる。

【効果】 本発明の金触媒を使用することにより従来既知のパラジウム系触媒に比較し効率よく工業的に有利にカルボン酸を製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級オレフィンを含酸素ガス存在下に反応させて低級カルボン酸を製造するに際し、水溶液中で金を担体上に担持した触媒の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法。

【請求項2】 低級オレフィンがプロピレンであり、酸化して得られるカルボン酸がアクリル酸である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 低級オレフィンがイソブテンであり、酸化して得られるカルボン酸がメタアクリル酸である請求項1記載の方法。

【請求項4】 低級オレフィンがブテン-1或いはブテン-2、或いはこれらの混合物であり、酸化して得られるカルボン酸がクロトン酸である請求項1記載の方法。

【請求項5】 金を担持する触媒の担体が活性炭である請求項1～4いずれかに記載の方法。

【請求項6】 金を担持する触媒の担体が疎水性担体或いは通常の担体を疎水性化したものである請求項1～4いずれかに記載の方法。

【請求項7】 反応の温度が80～200℃の範囲である請求項1～6いずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はオレフィンを水溶液中で含酸素ガス存在下に反応させ直接一段の反応操作でカルボン酸を製造する方法、より詳細には該反応を実施する際により改良された触媒を使用してカルボン酸を製造する方法に関するものである。

【0002】本発明の方法で使用するオレフィンとは低級オレフィンであつて例えばプロピレンを酸化して得られるアクリル酸をエステル化したものは合成樹脂モノマーとして大量に使用されている物である。同様にイソブテンを酸化して得られるメタアクリル酸をメチルエステル化して得られるメチルメタアクリレートも合成樹脂原料として極めて大量に使用されている工業的に重要な化合物である。

## 【0003】

【従来の技術】従来低級オレフィンを原料とする低級カルボン酸の製造法としては、まずオレフィンを酸化してアルデヒドを製造し、次いでこれを酸化しカルボン酸を得る二工程の反応操作で製造されている（工業有機化学、向山光昭 監訳、東京化学同人275頁他（1978）。通常、上記の反応は多元系の遷移金属酸化物を触媒として高温下で気相で実施される。オレフィン或いはアルデヒドの酸化反応は、かなり大量の熱を放出する発熱反応である。更に、副反応としてこれらの有機化合物が二酸化炭素と水になる完全酸化反応が起こる。完全酸化の反応熱は極めて大きいため、反応熱を除去し反応を暴走させないための反応熱の除去が必要である。反応熱を除去する目的で、径が1～2インチ程度の鉄鋼製パイ

プを数千～数万本束ねた多管式の反応器が多用される。反応ガスが触媒を充填したパイプの内を通過し、パイプの外部は加熱および除熱の作用をする有機熱媒体或いは亜硝酸塩などの無機熱媒体が循環する。このような反応器の形式のため、反応器の容積は大型となり、更に、反応が二行程のため、大型の反応器が二基必要となり、設備の建設費も大きなものになる。

【0004】オレフィンからアルデヒドを経由してカルボン酸を得る工程の選択率はアルデヒドを得る工程が80～90%程度、アルデヒドからカルボン酸を得る工程が70～85%程度の範囲で、全行程の選択率としては56～78%程度の範囲であり、選択率改善の余地も残されている。

【0005】上述の如き問題点を軽減するオレフィンからのカルボン酸の製造方法として、オレフィンの酸化を水溶液中で実施し、一段の反応操作でカルボン酸を得る方法が開示されている（J. Catalysis, 24巻, 173頁（1972）、工業化学雑誌, 74巻, 672頁（1971））。これらの報告に依れば、例えば、プロピレンを水溶液中でパラジウムブラックを触媒とし、55℃程度の温和な条件で酸素ガスで酸化し、オレフィン基準でアクリル酸の選択率83mol%、アクロレイン選択率15mol%、合計選択率98mol%の高い選択率の値が示されている。この方法は、水媒体中で温和な条件下に反応が進行し、高い選択率が得られ副反応による二酸化炭素の副生が数mol%程度の優れた反応成績を与えるが、触媒の効率が低く触媒重量当たり単位時間に得られる目的物収量が充分でないなどの問題点がある。

【0006】上記の報告ではオレフィンを酸化する最適な反応温度が50～60℃と低い。この為、実験室規模の反応では何ら問題が生じないが、工業的規模の反応では最適反応温度が低いために、反応熱の除去と最適反応温度の維持に冷却用の冷凍機の設置が必要となる。更に冷凍機運転のための用役コストも必要となる。また、本発明者の試験結果に依れば、上記反応方法は触媒活性の低下が大きく、工業的操業には耐え得ない難点もある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】オレフィンを含酸素ガスで酸化し直接一段の反応操作でカルボン酸を得る従来既知の方法には、上述の如く、触媒の効率が低い、反応熱除去と最適温度の維持に要するコストが大きい、或いは使用する触媒の活性低下が大きい、等の幾つかの問題点がある。

【0008】本発明の第一の目的は、オレフィンを酸化し直接一段の反応操作でカルボン酸を与える効率の高い反応方法を提供することであり、第二の目的は反応熱の除去が容易である温度範囲で反応操作を実施し得る触媒を提供することであり、第三の目的は、従来既知の触媒

より活性低下の少ない触媒を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は前述のような問題点のない、オレフィンを酸化し直接一段の反応操作で、カルボン酸を得る反応および触媒に関して種々研究した。その結果、オレフィンを水溶液中で含酸素ガスで酸化する反応に使用する触媒に担体上に担持した金触媒を使用すれば効率よく目的物が得られ、貴金属の使用量も従来既知のパラジウム系触媒にくらべ低減でき、反応操作の温度も200℃程度まで上昇でき、触媒の活性低下も軽減されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】また、使用する金触媒を疎水性化することにより反応時のオレフィンと含酸素ガスの圧力を低減できることも見出し本発明を完成した。

【0011】即ち、本発明の要旨とするところはオレフィンを含酸素ガスで酸化し直接一段の反応操作でカルボン酸を製造するのに際し、水溶液中で金を担体上に担持した触媒の存在下に反応させるところにある。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の方法はオレフィンを分子状酸素存在下に金触媒を使用し、直接一段の反応でカルボン酸を製造する方法であつて、使用する金触媒が特徴である。本発明を実施するのに使用する触媒は金を担体上に担持した触媒である。使用する担体は活性炭、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシュームおよびゼオライトなどが使用されるが特に活性炭が多用される。使用する活性炭は椰子殻炭、木炭、などの木質系或いは石炭系が使用される。

更に、使用する触媒を疎水性化するには、担体としてテフロン（米国Dupon社製）、シリカライト（米国UCC社製）、（シリカ／アルミナ）比が50以上のハイシリカゼオライト、或いは弗化黒鉛などを使用する。

【0013】或いは、通常の親水性担体を使用した金触媒をポリテトラフルオロエチレン分散液スラリーで処理するか、弗化黒鉛分散液のスプレーなどを噴霧し、乾燥後焼成処理をして触媒を疎水性化する。

【0014】触媒を疎水性化することにより、水溶媒中で触媒体への反応ガスの収着を促進し反応圧を低減することができる。即ち、触媒を疎水性化することにより、触媒上に強固に付着した水膜を除去し、反応ガスの触媒上への到達を容易にする効果がある。

【0015】担体の形状は、粉体、破砕状或いはタブレットであつて、反応器の型式により適当な形状を選択する。

【0016】本発明の方法に使用する金触媒は金の微粒子を担体に担持したもので通常は以下の方法で調整するのが適当である。

【0017】（A）担体に塩化金酸、ハロゲン化金或いは金錯体などの水可溶性金化合物を水に溶解させた金化

合物を含有する水溶液を調製し、前述の担体を水溶液中に投入し含浸させる。金化合物水溶液の濃度は0.01～0.5mol/Lが適当な範囲である。

【0018】次いで、金塩を含浸した担体をホルムアルデヒド、蟻酸塩或いはヒドラジンなどの還元剤により水溶液中で金塩を還元して触媒を調製する。還元温度は室温～100℃の範囲が多用される。還元処理は気相中で含水素ガスを使用して還元する方法でもよい。気相還元は100～200℃で実施する。

【0019】担体上の金の担持量は0.01～10重量％、より好ましくは0.1～3重量％の範囲である。金の担持量が上記の範囲以下では触媒活性が低く、上記の範囲以上の場合では担体上の金の粒子径が過大となり触媒の活性が低下する。

【0020】上記（A）の方法で調製した担体上の金の粒子径はX線回折ピークの半値巾から計算して10～30nmの範囲である。

（B）ハロゲン化金、塩化金酸等の金塩を溶解させた金水溶液に炭酸カリ或いは重炭酸ソーダなどのアルカリ水溶液を攪拌下に添加し水溶液のpHを9～11にし、金の微粒子状物を析出させる。金塩を溶解させた水溶液の濃度は0.01～1mol/Lの範囲が多用される。析出した金微粒子はコロイド状であり放置しても殆ど沈降しない。得られた金の微粒子を分散させた水溶液に上述の担体を投入し析出した金微粒子を吸着させる。次いで、ホルマリン或いはヒドラジンなどの還元剤により金を還元し触媒を調製する。担体上の金微粒子の担持量は（A）の場合と同様に0.1～3重量％の範囲が多用される。

【0021】上記（B）の方法で調製した担体上の金微粒子の径は通常7～15nmの範囲であり、一般的に（B）の調製法に依れば金微粒子の径は（A）の調製法より小さい。一般的な金微粒子の調製方法および金触媒の製造方法等に関しては、春田等の報告に詳述されている（大阪工業技術研究所報告、第393号、平成11年8月、工業技術院 大阪工業技術研究所）。

【0022】本発明の方法で出発原料として用いられるオレフィンはC2～C6程度低級オレフィンである。プロピレン、イソブテン、ブテン-1、ブテン-2等が多用される。使用する含酸素ガスは、空気、酸素、或いは酸素を窒素、二酸化炭素などで希釈した混合ガスなどが使用される。オレフィンと酸素との仕込割合はオレフィン1に対し酸素40～オレフィン40に対し酸素1の範囲が多用される。通常は爆発範囲外の組成とするため不活性ガス等で希釈し反応させる方法が好ましい。触媒の使用量は反応を回分式で実施する場合を例として示すと、反応に供する水溶液に対し0.5～10wt％の範囲が多用される。

【0023】本発明の反応は80～200℃、特に100～150℃が適当な温度範囲として多用される。反応

温度が80℃以下では反応が遅く、200℃以上では好ましくない副反応が増加する。反応圧は大気圧〜50気圧の範囲が多用され、一般に、使用する溶媒である水溶液が、反応を実施する反応温度で液層を保つに必要な圧以上である。反応に要する時間は反応温度、触媒の使用量、酸素分圧などにより変化するが、回分式反応の場合で例示すれば1〜30時間の範囲である。反応器の形式は懸濁床、固定床或いはトリツクルベッドが多用される。

【0024】本発明の方法は酸化反応のため反応熱による反応系の温度上昇がある、このため反応を工業規模で実施する際には反応熱の除去に充分な考慮をはらう必要があり、反応の定温化のために常法による冷却手段を必要とする。反応後の溶液から触媒を分離後、蒸留などの常法により目的物のカルボン酸エステルを単離する。

【0025】

【実施例】以下実施例により本発明をより詳細に説明する。

#### 実施例1

塩化金酸の0.1mol/L水溶液5mlに脱イオン水30mlを加え希釈した。この溶液にカルゴン社製活性炭(センチウ)の粉末10gを投入し塩化金酸を含浸させた。次いで、上記の懸濁液に1.5gの蟻酸ソーダを40mlの脱イオン水に溶かした溶液を加え90℃に加熱攪拌した。金担持活性炭を水洗、汙別後乾燥し触媒を調製した。

【0026】得られた触媒の金担持量は1.1wt%で、X-線回折の半値巾から得られた金の平均粒子径は17nmであつた。内容70mlのSUS-32製オートクレーブにテフロン製カップを装着したものを反応器として使用した。脱イオン水30mlと上記した金触媒1gをオートクレーブに仕込み気相部分を窒素ガスで置換した。プロピレン10vol%、空気90vol%の混合ガスを25℃で30kgGの圧までオートクレーブに充填し、180℃に昇温し6時間攪拌下に反応させた。

【0027】反応収量後、オートクレーブを冷却し、オートクレーブ内容物の気相部分と液層部分とを分析した。得られた結果は、プロピレンの転化率32mol%、アクリル酸の選択率88mol%、アクロレインの選択率10mol%、二酸化炭素の選択率2mol%であつた。反応液から汉別した触媒を水洗し、同様の反応を繰り返す行い、触媒の繰り返し使用による活性低下を試験した。その結果、使用2回目でプロピレン転化率29mol%、3回目で30mol%であり、活性の急激な低下は認められない。

#### 【0028】実施例2

0.2mol/Lの塩化金酸水溶液5mlを採りこれを脱イオン水で60mlに希釈し炭酸ソーダ水溶液を攪拌しながら添加し塩化金溶液のpHを10.5にし、金の

コロイド状懸濁液を得た。これに活性炭粉末10gを脱イオン水50gに懸濁させたものを投入し活性炭上に金の微小沈殿を捕集沈着させた。上記懸濁液を70℃に加熱しホルマリン水溶液を添加攪拌し金塩の還元処理を実施した。活性炭を汉別、水洗後乾燥し触媒を調製した。触媒上の金の担持量は1.01wt%であり、X-線回折ピークの半値巾より得た金の平均粒径は10nmであつた。

【0029】実施例1と同様の反応器を使用し、脱イオン水30mlおよび上述の触媒1gをオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブの気相部分を窒素ガスで置換後、イソブテン12vol%、酸素15vol%、窒素72vol%の混合ガスを24℃で35kgGの圧まで充填した。オートクレーブを外部より油浴で加熱し5時間、170℃で攪拌し、反応させた。オートクレーブを冷却後、内容物の気相部分と液相部分とを分析した。得られた結果は、イソブテンの転化率34mol%、メタアクリル酸への選択率84mol%、メタアクロレインへの選択率8mol%、二酸化炭素への選択率8mol%であつた。

#### 【0030】実施例3

実施例1と同様の反応器を使用し、イオン交換水30mlと実施例2で使用したものと同様の触媒1gを反応器に仕込んだ。オートクレーブの気相部分を窒素ガスで置換後、ブテン-1を11vol%、酸素15vol%、窒素74vol%の混合ガスを20℃で30kgGの圧までオートクレーブに圧入した。オートクレーブの外部を油浴で170℃まで加熱し、5時間攪拌し反応させた。反応終了後オートクレーブ内容物を分析した結果、ブテン-1の転化率36%、クロトン酸への選択率71mol%、クロトンアルデヒドへの転化率12mol%、メチルビニルケトンへの選択率14mol%、二酸化炭素への選択率3mol%であつた。

#### 【0031】実施例4

0.2mol/Lの塩化金酸水溶液5mlを採り、これを脱イオン水で50mlに希釈し、炭酸ソーダ水溶液を攪拌しながら添加し塩化金溶液のpHを10.5に調製し金コロイドの懸濁液を得た。これに、テフロン粉末10gを投入、ロータリーエバポレーターで減圧下に水を蒸発させ、金粒子をテフロン担体上に吸着捕集した。これをホルマリン水溶液に投入し、70℃に加熱し金塩の還元後、脱イオン水で水洗、乾燥して触媒を調製した。

【0032】還流冷却器を付けた内容200mlのステンレススチール製反応器に脱イオン水70ml、触媒3gを充填した。ガラスフィルターを付けたガス吹き込み管からプロピレン20vol%、酸素40vol%、窒素40vol%の混合ガスを吹き込み120℃、5kgGの圧で4時間反応させた。生成物を分析した結果は、プロピレンの転化率29mol%、アクリル酸への選択率87mol%、アクロレインへの選択率11mol%

％、二酸化炭素への選択率2mol％であつた。

【0033】

【発明の効果】本発明の方法により金を担持した触媒を使用することで、従来既知のパラジウム系触媒に比較し、(1)効率よくカルボン酸の製造が可能であり、

(2)最適反応温度が高いため、反応熱除去に冷凍機を使用する必要がなく、(3)触媒を繰り返し使用しても触媒活性の低下が少ない。また、触媒を疎水性にすることにより反応の圧力を低減することができる。